Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 669.3:536.422.

Оригинальная статья

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ $\text{Cu} - \text{Au}$

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Ю.А. Куликова

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

ygaфner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.384

Аннотация. Методом молекулярной динамики на основе потенциала сильной связи проведена имитация процесса синтеза из высокотемпературной газовой среды бинарных нанокластеров $\text{Cu} - \text{Au}$ методом конденсации. В качестве начальной конфигурации были использованы 91124 атомов Cu и Au , расположенных хаотично в пространстве с целевым химическим составом Cu_3Au , CuAu , $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$ и $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$. Найдено, что в случаях стехиометрического химического состава исходной газовой смеси (CuAu или Cu_3Au) наблюдается выделение очень мелких кластеров с подавляющим содержанием в них атомов золота. Также было показано, что многие полученные при таком синтезе наночастицы обладали пятичастичным строением. Сделано предположение, что причиной такого расположения атомов в исследуемых соединениях может быть разный размер атомов золота и меди, приводящий к «разрыхлению» кристаллической решетки.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанопорошки, компьютерное моделирование, потенциал сильной связи, наночастицы, медь, золото.

1. Введение

Катализируемые металлическими нанопорошками (Cu , Pd или Au) реакции $\text{C} - \text{C}$ соединения, такие как реакции Ульмана (Ullmann) или Сонгашира (Songashira), приводящие к образованию новых углерод-углеродных связей, имеют первостепенное значение в синтетической органической химии [1]. Однако именно биметаллические наночастицы играют сейчас особую роль в гомогенном и гетерогенном катализе благодаря синергетическому эффекту, происходящему между атомами разных химических элементов. Более того, часто именно биметаллические наночастицы обладают лучшей каталитической активностью, в сравнении с составляющими их монометаллическими компонентами.

Прежде всего, каталитические свойства биметаллических нанокатализаторов определяются влиянием атомарного (количественного) соотношения двух металлических компонентов таких нанокластеров, а также их пространственным распределением. Например, обычный наносплав, ядро-оболочечная или гантельная структуры, даже, несмотря на одинаковый процентный состав химических элементов, в одинаковых каталитических процессах могут вести себя по-разному. Так было определено, что стабилизированные углеродом биметаллические нанокластеры на основе золота ($\text{Au} - \text{Pt}$ и $\text{Au} - \text{Pd}$), примененные в качестве катализаторов, показывают очень разную селективность при аэробном

окислении спиртов из-за различных наблюдаемых в них пространственных структур [1].

В данной работе мы сосредоточимся на исследовании другого широко используемого сейчас в катализе соединения, а именно наносплава $Cu-Au$ [2-4]. Основной задачей проведенного моделирования было определение роли процентного содержания атомов золота в исходной среде на процессы формирования наночастиц $Cu-Au$ в газовой фазе.

2. Компьютерная модель

Синтез из газовой фазы является одним из основных физических методов получения нанопорошков. Данный вид синтеза считается очень многообещающим методом экологичного и в тоже время экономичного производства наночастиц, создаваемых для самых разных технологических целей. Так же при такого рода синтезе возможен достаточно хороший контроль химического состава получаемых наночастиц.

Методика газофазного синтеза привлекает все больший интерес благодаря своей универсальности и независимости от химических прекурсоров и поверхностно-активных веществ. Сейчас, после проведения значительного числа лабораторных испытаний, данный метод достиг такой технологической стадии, когда его потенциал может быть реализован уже для промышленного применения.

Реальным проявлением готовности газофазного метода к индустриальному использованию может стать проектирование и разработка сложных многокомпонентных наночастиц. Сравнительное преимущество многокомпонентных наночастиц имеет два аспекта: с одной стороны, они дают новые функциональные возможности, благодаря сочетанию различных химических и физических свойств, характерных для отдельных компонентов [5]. С другой стороны, из-за возникающих новых видов связи между различными компонентами, многоэлементные наночастицы могут демонстрировать улучшенные или даже новые свойства, обычно недоступные однокомпонентным наночастицам. Все эти преимущества делают многокомпонентные наночастицы особенно привлекательными для самого широкого спектра потенциальных применений. В результате за последние годы было опубликовано большое количество исследований, демонстрирующих корреляцию между составом, структурой и физическими или химическими свойствами самых разных многокомпонентных систем [6-8].

Однако из-за малого времени реакций образования частиц (наносекундный диапазон) и малых размеров формирующихся первичных соединений, качественная экспериментальная проверка происходящих при этом реакций представляется сложной задачей. Поэтому в данной работе

мы проведем компьютерный анализ некоторых процессов происходящих при совместной конденсации атомов золота и меди методом молекулярной динамики (МД) на основе модифицированного потенциала сильной связи (tight-binding second-moment approximation scheme) [9].

Моделируемая нами область имела кубическую форму с длиной грани в 1350 Боровских радиуса и содержала в общей сложности 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве. Начальная температура была задана $T_i = 1000$ К, что соответствует стадии транспортировки атомов испаренных веществ буферным газом в камеру синтеза. Уравнения движения атомов решались на основе скоростной схемы Верле [10] с шагом интегрирования $h = 1$ фс. Для охлаждения газовой смеси до температуры жидкого азота ($T = 77$ К) применялся термостат Андерсена с фиксированным темпом отвода тепловой энергии.

3. Результаты и обсуждение

Как известно, образование частиц достаточно больших, чтобы существовать в равновесии с паром, который окружает частицу при конденсации, происходит только за счет статистических колебаний, а термодинамические и кинетические параметры таких стохастических процессов обычно хорошо моделируются классической теорией нуклеации. Однако, из-за того, что конденсация представляет собой кинетический процесс, согласно правила Оствальда, образующийся конденсат является не самой стабильной фазой из теоретически возможных (при заданных значениях температуры и давления). Так как стабильная фаза для газовой смеси при используемых экспериментальных параметрах, в частности температуре, заранее неизвестна, то зародышеобразование из газовой среды, как в жидкую, так и в твердую фазу должны рассматриваться одновременно. Кроме того, любые образовавшиеся жидкие капли могут позже кристаллизироваться, поэтому следует также учитывать и гомогенное зародышеобразование твердых частиц в переохлажденных жидких каплях.

В работах по газофазному производству наночастиц было также найдено, что увеличение давления буферного, обычно инертного, газа в камере синтеза уменьшает свободный пробег атомов испаренного металла, увеличивая вероятность столкновения между атомами металла или кластерами, что приводит к увеличению размера наночастицы. Также в работе [2] МД моделированием с использованием потенциала кратной связи (bond-order potential) на примере наночастиц SiC_2 было показано, что при низкой скорости охлаждения по большей части образуются сферические кластеры, а при высокой – кластерные агломераты.

Далее перейдем к анализу некоторых результатов полученных уже

нами при МД моделировании процесса конденсации из газовой среды частиц бинарного наносплава $Cu-Au$ с химическими композициями Cu_3Au , $CuAu$, $Cu_{90}Au_{10}$ и $Cu_{60}Au_{40}$. Для более точного понимания всех происходящих при этом процессах вначале приведем данные по конденсации меди, так как атомы золота рассматривались в данном случае в качестве примеси. Частично такой анализ был проведен нами в [11], где было показано, что на конечной стадии моделирования ($T = 77$ К) большинство полученных частиц находилось в размерной области до 5,0 нм. Кроме этого были обнаружены еще 5 частиц с диаметром до 6,5 нм, образованных путем агломерации при достаточно низких температурах.

В качестве проверки сравним эти результаты с данными проведенного МД моделирования для случая $Cu_{90}Au_{10}$. Хорошо заметно похожее размерное распределение бинарных $Cu-Au$ частиц, полученных при такой химической композиции исходной газовой среды, с результатами по имитации процесса синтеза Cu наночастиц. Также фиксировалась основная группа кластеров с диаметром до 5,0 нм и 5 частиц большего размера [11]. Однако с увеличением процентного содержания атомов золота в исходном бинарном паре стало заметно сокращение числа кластеров большего размера.

Объяснение полученному результату представляется следующим: на первичных стадиях синтеза из-за высокого значения температуры модельной системы, кластеры $Cu-Au$ представляют собой мелкие капли сильно нагретой жидкости. С целью уменьшения поверхностной энергии таким жидким каплям при объединении часто бывает энергетически выгодно вновь разъединиться на несколько частей. Понятно, что чем меньше энергия связи между атомами, тем более интенсивно будут протекать данные процессы, что мы и наблюдаем в случае более высокого процентного содержания атомов золота в наночастицах $Cu-Au$.

Кроме этого в [12] было выяснено, что в ходе нагрева нанокластеров Cu_3Au происходят типичные изменения в его структуре, называемые переходом «порядок-беспорядок», приводящие к распаду исходной кристаллической структуры $L1_2$ с переводом ее к ГЦК строению с разрушенным атомным распределением в дальних координационных сферах. В случае объемных тел атомы меди и золота распределены по узлам гранцентрированной кубической решетки произвольно. Однако в [12] было показано, что с ростом температуры первоначально однородный химический состав наночастиц $Cu-Au$ начинает изменяться вследствие процесса вытеснения атомов Au в поверхностный слой, причем скорость процесса сегрегации увеличивается с температурой, что подтверждается экспериментально.

Данный эффект является прямым следствием разной энергии связи атомов золота и меди, то есть при таких размерах наночастиц энергия связи медных атомов оказывается больше чем у атомов золота. Следовательно, чем больше медных атомов будет в бинарной наночастице $Cu-Au$, тем больше будет вероятность сохранения соединившихся при хаотическом движении первичных кластеров в единой наночастице.

Проведенный в [3] анализ химических композиций Au_3Cu и $AuCu_3$ показывает, что средний размер наночастиц составлял $4,8 \pm 1,3$ нм в образце состава Au_3Cu , тогда как наночастицы $AuCu_3$ имели средний размер $22,9 \pm 1,5$ нм. Данный экспериментальный результат подтверждает сделанный нами вывод о том, что рост содержания атомов золота в наночастицах $Cu-Au$ приводит к подавлению интенсивности процессов их агломерации.

Рис. 1. Изображение синтезированного кластера химической композицией $CuAu$ с икосаэдрическим строением. МД моделирование. Здесь и далее красным цветом показаны атомы золота, зеленым – атомы меди.

Далее рассмотрим строение полученных при газофазном синтезе наночастиц. Несмотря на то, что нанокластеры $Cu-Au$ с пятичастичной симметрией все же можно синтезировать химически [5], в основном данными методиками удастся получить нанокластеры $Cu-Au$ с обычным ГЦК строением. Однако, как показали результаты нашего МД моделирования, расположение атомов во многих $Cu-Au$ наночастицах соответствовало именно пятичастичной симметрии (см. рис. 1-2).

В работе [13] нами было высказано и проверено предположение о том, что меньшая плотность наноконпактированного материала в сравнении с обычными объемными образцами приводит к росту вероятности образования атомного строения с пятичастичной симметрией из-за большей диффузионной подвижности атомов

нанокомпактированного материала. По всей видимости похожий эффект может наблюдаться и в данном случае.

Рис. 2. Изображение синтезированного кластера химической композицией $Cu_{60}Au_{40}$ с декоэдрическим строением. МД моделирование.

Хорошо известно, что в биметаллических сплавах параметр решетки изменяется линейно в зависимости от состава в соответствии с законом Вегарда, варьируясь между параметрами чистых компонентов. В рамках эксперимента [3] была подтверждена его справедливость и для биметаллического наносплава $Cu-Au$. Образец, состоящий из 20 ± 1 ат. % Cu , имел средний параметр решетки, равный $3,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$, и, а для образца, состоящего из 73 ± 3 ат. % Cu , средний параметр решетки был $3,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Напомним, что параметр решетки чистой меди $3,610 \text{ \AA}$, а чистого золота $4,078 \text{ \AA}$. Таким образом, внедрение атомов золота в медную решетку приводит к ее разрыхлению, что в случае нанокластеров дает возможность атомам меди более легкого диффузионного перемещения. При наличии достаточно большого времени, а в нашем случае реальное время МД моделирования составляло 25 нс, это обстоятельство и может дать возможность образования икосаэдрического строения.

Однако в случае стехиометрических составов $CuAu$ и Cu_3Au данные процессы дополняются влиянием кристаллографических законов, требующих перестройки атомов в сверхструктуру $L1_0$ или $L1_2$. Кроме этого свою роль играют процессы вытеснения атомов золота к поверхности кластера, замеченные нами в [12]. Фактически начинает образовываться кластер с медным ядром и золотой оболочкой (ядро-оболочечные кластеры). Поверхностные атомы и так обладают меньшей энергией связи

из-за уменьшения их координационного числа, а поверхностные атомы золота тем более будут иметь очень малую энергию связи по сравнению с атомами медного центра.

При высоких температурах, которые существуют в камере синтеза, влияние всех этих факторов может привести к тому, что сброс мельчайших капелек золота с поверхности бинарного кластера может оказаться энергетически выгодным. Поэтому именно для стехиометрических составов $CuAu$ и Cu_3Au наблюдались очень мелкие кластерные фрагменты, значительно обогащенные атомами золота. Отметим, что содержание меди в таких очень мелких кластерах, полученных в случае синтеза с целевым составом Cu_3Au ($\approx 18\%$), сопоставимо с [3], но только в сравнении с химической методикой производства (11–12 ат.% Cu). Это дает нам основания полагать, что здесь был задействован иной механизм образования бинарного соединения по сравнению с кластерами большей величины ($N > 400–500$ атомов) которые формировались условно по «физическому» сценарию. Видимо при таких малых размерах неполное содержание меди в наночастицах Cu_3Au может быть объяснено только на основе кинетики химических реакций.

Как известно, потенциал восстановления ионов $Au(III)$ больше, чем у ионов $Cu(II)$, поэтому ионы золота легче восстанавливаются в металлическом $Au(0)$, чем ионы меди в металлическом $Cu(0)$, что приводит к преимущественному росту зародышей золота. Такой «химический» способ образования $Cu–Au$ соединения наблюдался и в случае синтеза с целевым составом $Cu_{60}Au_{40}$, хотя и не в такой явной форме. При синтезе с целевым составом $Cu_{90}Au_{10}$ замеченный эффект полностью отсутствовал, как и отсутствовали сами мелкие кластерные фрагменты.

Таким образом, по результатам проведенного МД моделирования можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, рост процентного содержания атомов золота в бинарном паре химического состава $Cu–Au$ приводит к уменьшению размера синтезированных наночастиц. Во-вторых, в случаях стехиометрического химического состава исходной газовой смеси ($CuAu$ или Cu_3Au) наблюдается выделение очень мелких кластеров с подавляющим содержанием в них атомов золота. С ростом размера кластера данный эффект уменьшался и далее полностью исчезал, что указывает на то, что на начальной стадии синтеза атомы золота и меди находятся в ионизированном состоянии.

4. Заключение

Прогнозирование строения наночастиц, состоящих из разных химических элементов, является нетривиальной задачей из-за ее

зависимости как от размера, так и от сложного энергетического ландшафта: для достижения равновесия биметаллические наночастицы должны оптимизировать как геометрическую форму, так и химическое упорядочение. Однако наночастицы, выращенные путем газофазного синтеза, часто попадают в метастабильные конфигурации из-за неравновесных условий роста; следовательно, их конфигурация определяется не только энергетическими, но и кинетическими эффектами. Используя методы молекулярной динамики, мы попытались определить химическое упорядочение частиц $Cu-Au$ при таком синтезе и выяснить некоторые механизмы их образования.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002).

Библиографический список:

1. **Li, Z.** Effects of doping in 25-atom bimetallic nanocluster catalysts for carbon-carbon coupling reaction of iodoanisole and phenylacetylene / Z. Li, X. Yang, C. Liu, J. Wang, G. Li // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2016. – V. 26. – I. 5. – P. 477-482. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.007.
2. **Erhart, P.** Molecular dynamics simulations of gas phase condensation of silicon carbide nanoparticles / P. Erhart, K. Albe // *Advanced Engineering Materials*. – 2005. – V. 7. – I. 10. – P. 937-945. DOI: 10.1002/adem.200500119.
3. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of $Au-Cu$ nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28339-28346. DOI: 10.1039/C5CP01491C.
4. **Motl, N.E.** $Au-Cu$ alloy nanoparticles with tunable compositions and plasmonic properties: experimental determination of composition and correlation with theory / N.E. Motl, E. Ewusi-Annan, I.T. Sines, L. Jensen, R.E. Schaak // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – I. 45. – P. 19263-19269. DOI: 10.1021/jp107637j.
5. **Mattei, J.-G.** Gas-phase synthesis of trimetallic nanoparticles / J.-G. Mattei, P. Grammatikopoulos, J. Zhao, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2019. – V. 31. – I. 6. – P. 2151-2163. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00129.
6. **Tran, D.T.** TEM characterization of chemically synthesized copper-gold nanoparticles. / D.T. Tran, I.P. Jones, J.A. Preece, et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V. 13. – I. 9. – P. 4229-4237. DOI: 10.1007/s11051-011-0367-2.
7. **Battaglin, G.** Formation of metal-alloy nanoclusters in silica by ion implantation and annealing in selected atmosphere / G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2000. – V. 166-167. – P. 857-863. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00730-2.
8. **Wilson, A.** Epitaxial growth of bimetallic $Au-Cu$ nanoparticles on $TiO_2(110)$ followed in situ by scanning tunneling microscopy and grazing-incidence x-ray diffraction / A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, et al. // *Physical Review B*. – 2014. – 90. – I. 7. – P. 075416-1-075416-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075416.
9. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato //

- Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
10. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
11. **Гафнер, Ю.Я.** Влияние химического состава на размер синтезированных из газовой фазы наночастиц *Cu–Au* / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 449-457. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.449.
12. **Bauer, O.** Au enrichment and vertical relaxation of the *Cu₃Au*(111) surface studied by normal-incidence x-ray standing waves / O. Bauer, C.H. Schmitz, J. Ikononov, et al. // Physical Review B. – 2016. – V. 93. – I. 23. – P. 235429-1-235429-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235429.
13. **Gafner, Yu.Ya.** Effect of disorder on the structure of small aluminum clusters during heat treatment / Yu.Ya. Gafner, V. . Baidyshev, S.L. Gafner // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 1. – P. 188-196. DOI: 10.1134/S1063783415010102.

References:

1. **Li, Z.** Effects of doping in 25–atom bimetallic nanocluster catalysts for carbon–carbon coupling reaction of iodoanisole and phenylacetylene / Z. Li, X. Yang, C. Liu, J. Wang, G. Li // Progress in Natural Science: Materials International. – 2016. – V. 26. – I. 5. – P. 477-482. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.007.
2. **Erhart, P.** Molecular dynamics simulations of gas phase condensation of silicon carbide nanoparticles / P. Erhart, K. Albe // Advanced Engineering Materials. – 2005. – V. 7. – I. 10. – P. 937-945. DOI: 10.1002/adem.200500119.
3. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of *Au–Cu* nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28339-28346. DOI: 10.1039/C5CP01491C.
4. **Motl, N.E.** *Au–Cu* alloy nanoparticles with tunable compositions and plasmonic properties: experimental determination of composition and correlation with theory / N.E. Motl, E. Ewusi-Annan, I.T. Sines, L. Jensen, R.E. Schaak // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – I. 45. – P. 19263-19269. DOI: 10.1021/jp107637j.
5. **Mattei, J.-G.** Gas-phase synthesis of trimetallic nanoparticles / J.-G. Mattei, P. Grammatikopoulos, J. Zhao, et al. // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31. – I. 6. – P. 2151-2163. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00129.
6. **Tran, D.T.** TEM characterization of chemically synthesized copper-gold nanoparticles. / D.T. Tran, I.P. Jones, J.A. Preece, et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – V. 13. – I. 9. – P. 4229-4237. DOI: 10.1007/s11051-011-0367-2.
7. **Battaglin, G.** Formation of metal-alloy nanoclusters in silica by ion implantation and annealing in selected atmosphere / G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – V. 166-167. – P. 857-863. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00730-2.
8. **Wilson, A.** Epitaxial growth of bimetallic *Au–Cu* nanoparticles on *TiO₂*(110) followed in situ by scanning tunneling microscopy and grazing-incidence x-ray diffraction / A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, et al. // Physical Review B. – 2014. – V. 90. – I. 7. – P. 075416-1-075416-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075416.

9. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
10. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
11. **Gafner, Yu.Ya.** Vliyanie khimicheskogo sostava na razmer sintezirovannykh iz gazovoi fazy nanochastits $Cu-Au$ [Influence of chemical composition on the size of $Cu-Au$ nanoparticles synthesized from the gas phase] / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 449-457. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.449. (In Russian).
12. **Bauer, O.** Au enrichment and vertical relaxation of the $Cu_3Au(111)$ surface studied by normal-incidence x-ray standing waves / O. Bauer, C.H. Schmitz, J. Ikononov, et al. // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. – I. 23. – P. 235429-1-235429-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235429.
13. **Gafner, Yu.Ya.** Effect of disorder on the structure of small aluminum clusters during heat treatment / Yu.Ya. Gafner, V. Baidyshev, S.L. Gafner // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – I. 1. – P. 188-196. DOI: 10.1134/S1063783415010102.

Original paper

**SOME NEW RESULTS OF MODELING THE PROCESSES OF THE GAS-PHASE
SYNTHESIS OF $Cu-Au$ NANOPARTICLES**

Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, Yu.A. Kulikova

N.F. Katanov Khakas State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.384

Abstract: Simulation of synthesis of binary $Cu-Au$ nanoclusters from a high-temperature gas medium by the condensation method was carried out by the molecular dynamics method based on the tight-binding potential. The initial configuration consisted of 91124 Cu and Au atoms was located randomly in space with the target chemical composition Cu_3Au , $CuAu$, $Cu_{90}Au_{10}$ and $Cu_{60}Au_{40}$. It was found that in the cases of the stoichiometric chemical composition of the initial gas mixture ($CuAu$ or Cu_3Au), very small clusters with an overwhelming content of gold atoms were observed. It was also shown that many nanoparticles obtained by this synthesis had a five-particle structure. It is assumed that the reason for such an arrangement of atoms in the compounds under study may be the size mismatch of gold and copper atoms, leading to «loosening» of the crystal lattice.

Keywords: *nanotechnology, nanopowders, computer simulation, tight-binding potential, nanoparticles, copper, gold.*

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Куликова Юлия Андреевна – студентка 3-го курса кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Docent, Chief of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Yulia A. Kulikova – 3rd year student of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Поступила в редакцию/received: 30.07.2020; после рецензирования/revised: 10.08.2020; принята/accepted 15.08.2020.